

TITLE OF THE INVENTION

RESIN COATING METAL PLATES AND METHOD FOR MANUFACTURING THE  
SAME

BACKGROUND OF THE INVENTION

Field of the Invention

The present invention relates to resin coating metal  
plates excellent in abrasion resistance, processability,  
5 blackening resistance during processing, punchability,  
corrosion-resistance and paintabilities, particularly resin  
coating steel plates, and a method for producing such a  
resin coating metal plate, particularly, a resin coating  
steel plate.

10 Description of the Related Art

As metal plates used for purposes of household  
electric products or building materials, surface treated  
steel plates such as electrogalvanized steel plates, hot  
dipped zinc plated steel plates in addition to aluminum  
15 plates and stainless steel plates have been widely used.  
Among them, the zinc plated surface treated steel plates,  
which are subjected to the chromate treatment or phosphate  
treatment, have been heretofore widely used mainly for  
household electric products and for various members such as  
20 acoustic apparatuses, computer parts, bottom plates for an  
electronic range, and the like. However, the recent user's  
need for these surface treated steel plates becomes higher

and higher for the requirement of a variety of film performance.

For example, in the case where the surface treated steel plates are used in a bare state, the corrosion resistance, earth properties, fingerprint resistance which not attracts attention even when a fingerprint is marked, chemical resistance for alkali, solvent and so on, contamination resistance, etc. are required. Further, in the case where they are subjected to press processing or punch processing, the lubrication properties, scratch resistance, deep drawing processability, mold abrasion resistance, punchability, blackening properties for processed sliding surfaces, oil resistance for quick dry oil, etc. are required.

Further, in the case where the surface treated steel plates are shipped as the products in the form of a coil or sheet by steel plate makers, they are normally transported by trucks and the like. In the case of a coil, wears occur, and in the case of a sheet, steel plates which are placed one above the other within a package wear or scratches occur on the surface of the steel plate, both cases resulting from vibrations during transportation. This scratch is a defect in which that portion becomes disclosed into black. Such a defect is called an abrasion, giving rise to a problem in that the value of the goods of the surface treated steel plates is so deteriorated that the users cannot use them as the goods.

Such various needs cannot be responded by the conventional inorganic surface treated steel plates subjected to the chromate treatment or phosphate treatment. In view of this, many resin coated steel plates formed with an organic resin film as noted below have been recently proposed.

For example, first, Japanese Patent Application Laid-Open No. 62-50480 publication discloses a zinc plated steel plate obtained by subjecting a zinc plated steel plate to chromate treatment, and thereafter forming an organic film comprising a carboxylated polyolefin resin and an epoxy resin and containing a colloidal silica thereon to thereby improve the corrosion resistance, paintabilities, solvent resistance, alkali resistance and fingerprint resistance.

Secondly, Japanese Patent Application Laid-Open No. 64-73083 publication discloses a surface treated steel plate obtained by adding a polymerizable ethylene unsaturated compound to dispersion liquid of an ethylene - $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated carboxylic acid copolymer resin containing a colloidal sol to emulsion-polymerize them, after completion of polymerization to prepare a treated liquid crosslinking the polymer, and coating the liquid on a zinc plated steel plate subjected to the chromate treatment thereby improving the adhesion properties, fingerprint resistance, coin-scratch resistance, corrosion resistance, and the like.

Thirdly, Japanese Patent Publication No. 5-54823 publication discloses a resin coated steel plate obtained by subjecting a zinc plated steel plate to the chromate

treatment, thereafter coating thereon a resin liquid a colloidal silica-contained ethylene-ethylene unsaturated carboxylic acid copolymer resin and an organic material having an aziridinyl group, and drying them to form a crosslinking film to thereby the paintabilities, corrosion resistance, chemical resistance and scratch resistance.

Fourthly, Japanese Patent Application Laid-Open No. 6-246229 publication discloses an organic composite coated steel plate obtained by applying a chromate treatment to a zinc plated steel plate, and forming thereon a resin film comprising an ethylene ionomer resin with 60 to 80% of a carboxylic group neutralized by sodium ion using an ethylene and an  $\alpha$ ,  $\beta$ -ethylene unsaturated carboxylic acid as main constituents to thereby improve the blackening resistance while maintaining excellent corrosion resistance.

Furthermore, fifthly, Japanese Patent Publication No. 5-13829 publication discloses a resin coated steel plate obtained by forming a resin film containing fluorine particles and silica particle using an acrylated epoxy resin as a main constituent on a zinc plated steel plate to obtain the resin coated steel plate excellent in press moldability.

The above-described first to third prior arts have achieved an improvement to some extent in respect of the performance such as the corrosion resistance, paintabilities, fingerprint resistance, and the like demanded by the users in a bare state use. Also in respect

of the scratch resistance caused by the user's handling, the effect to some extent can be considered. However, since these resin coated steel plates are poor in hardness and lubrication properties of the film, there has not yet  
5 been solved a problem in that in press process, particularly, bending process and deep drawing process, the resin film is peeled off from the steel plate due to the sliding between the resin coated steel plate and the mold, and that the plated layer is peeled off to produce a  
10 blackened material which is adhered to the product or accumulated on the mold. Similarly, with respect to the abrasion resistance, it is difficult to prevent an occurrence of scratches between the steel plates caused by vibration under the extreme pressure.

15 In the fourth prior art, the ethylene resin having a carboxyl group is neutralized by ion sodium for ionomerization whereby to create a barrier effect of the resin film, thus enhancing the blackening phenomenon of the zinc plating under the environment of corrosion, that is,  
20 the blackening resistance without deteriorating the corrosion resistance. Further, it is presumed that the scratch resistance of the film surface can be somewhat improved by the ionomerization of the resin constituent in the resin film. However, the blackening resistance and  
25 abrasion resistance during the press process are not yet improved.

The fifth prior art relates to the technology in respect of the lubricated steel plate for the purpose of

enhancing the press processability, which can expect the material effect to suppress the occurrence of a blackening material and abrasion during the press process. However, the surface of the fluorine resin particles used as a lubricant is inactive and is difficult to chemically bond with the interior or surface of the resin film. Therefore, there poses a problem in the film adhesion (paintabilities) when a coating is applied to the surface to be treated by means of an electrolytic deposition coating, a powder coating or the like. Further, in the case where wax particles are used as a lubricant, when a heating temperature thereof is high when a resin film is coated and dried, the wax particles in the resin film become softened to rise to the film surface and become solidified, resulting in deterioration of the paintabilities and corrosion resistance. Accordingly, a drying and film-making temperature of a resin film is limited to a point below a softening point, thus giving rise to a problem in that a sufficient film strength cannot be obtained.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention has been accomplished in order to solve the problems as mentioned above with respect to the conventional resin coated metal plate, particularly, the resin coated steel plate. It is an object of the present invention to provide a resin coated metal plate, particularly, a resin coated steel plate, which not only has an abrasion resistance but also has an excellent

lubrication properties, scratch resistance, punchability, press processability and punchability such as a blackening resistance during process, corrosion resistance, paintabilities, earth properties, etc. and in addition, well balanced properties as noted above, and a method for manufacturing such a resin coated metal plate, particularly, a resin coated steel plate.

According to the present invention, there is provided a resin coated metal plate characterized in that a resin film in coating weight in the range of 0.2 to 2.5 g/m<sup>2</sup> on the basis of dry weight is formed on a surface of a metal plate, said resin film containing 5 to 30 weight % of silica particles, 0.5 to 20 weight % of spherical polyethylene wax particles and 1 to 20 weight % of an organic compound having an aziridinyl group in solid portions, mainly comprising a polyolefin copolymer resin emulsion associated between molecules by an ion cluster.

According to the present invention, there is further provided a method for manufacturing a resin coated metal plate comprising: coating on a surface of a metal plate an aqueous resin coating containing 5 to 30 weight % of silica particles, 0.5 to 20 weight % of spherical polyethylene wax particles and 1 to 20 weight % of an organic compound having an aziridinyl group in solid portions, mainly comprising a polyolefin copolymer resin emulsion associated between molecules by an ion cluster, heating the metal plate, drying the coating, and forming a resin film in

coating weight of 0.2 to 2.5 g/m<sup>2</sup> on the surface of the metal plate.

In the following, the present invention will be described by way of a steel plate typically as a metal plate.

In the present invention, a polyolefin copolymer resin emulsion associated between molecules by an ion cluster is used as a resin constituent in a resin coating. The polyolefin copolymer resin used here is preferably a polyolefin copolymer resin in which an olefin-ethylene unsaturated carboxylic copolymer resin that contains an ethylene unsaturated carboxylic constituent in the range of 1 to 40 weight % and that may contain a (meth)acrylate ester constituent is ionomerized and crosslinked by a crosslinking agent to provide a high molecular weight.

The above-described polyolefin copolymer resin emulsion associated between molecules by an ion cluster can be obtained through a first step of preparing a polyolefin copolymer having a carboxyl group, a second step of ionomerizing the thus obtained olefin copolymer, and a third step of forming the thus obtained ionomer resin into a high molecular weight.

To the polyolefin copolymer resin emulsion associated between molecules by an ion cluster thus obtained are added a predetermined amount of silica particles, spherical polyethylene wax particles and an organic compound having an aziridinyl group to provide an aqueous resin coating. According to the present invention, this aqueous resin



coating is coated on the surface of the metal plate, the metal plate is heated to a predetermined plate temperature and the coating is dried to form a resin film, thereby obtaining a resin coated steel plate having not only an abrasion resistance but also having the well balanced film performance such as processability, blackening resistance during process, punchability, corrosion resistance, paintabilities and the like.

First, in the preparation of a polyolefin copolymer resin emulsion associated between molecules by an ion cluster, the first step, which is the step of preparing a copolymer, will be explained. A monomer mixture comprising an olefin as a first monomer, 1 to 40 weight % of ethylene unsaturated carboxylic acid as a second monomer and as necessary, a copolymerizable third monomer are copolymerized within an aqueous dispersion under the conditions of a temperature of 200 to 300°C and atmospheric pressure of 1000 to 2000 to prepare a polyolefin copolymer resin emulsion having a carboxyl group.

As the ethylene unsaturated carboxylic acid, use is preferably made, for example, of (meth)acrylic acid, maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, etc., more preferably, (meth)acrylic acid. Among them, (meth)acrylic acid is preferably used. As the olefin, use is preferably made, normally, an aromatic vinyl compound such as styrene or an aliphatic  $\alpha$ -olefin such as ethylene and propylene.

Accordingly, preferable olefin copolymer resins used in the present invention may include, for example, an ethylene-

(meth)acrylic copolymer resin, a styrene-(meth)acrylic copolymer resin, an ethylene-styrene (meth)acrylic copolymer resin, etc.

5 In the present invention, in addition to the above-described first and second monomers, there can be used, as necessary, as a third monomer, for example, one or two or more of, (meth)acrylic ester such as (meth)acrylic ethyl, (meth)acrylic methyl, (meth)acrylic propyl, a styrene monomer such as styrene, vinyltoluene and chlorostyrene,  
10 (meth)acrylic hydroxyalkyl such as acrylic hydroxyethyl and (meth)acrylic hydroxypropyl, N-substitution (meth)acrylamide such as N-methylol (meth)acryl amide, epoxy group containing (meth)acrylic ester such as (meth)acrylic glycidyl, and (meth)acrylonitrile.

15 In such a polyolefin copolymer resin, when the ethylene unsaturated carboxylic constituent is more than 40 weight %, even if the polyolefin copolymer resin emulsion associated between molecules by an ion cluster later obtained through the emulsifying ionomer step and the high  
20 molecular weight forming step is used as a film forming material, the resin coated steel plate obtained is not sufficient in corrosion resistance. On the other hand, in the polyolefin copolymer resin, when the ethylene unsaturated carboxylic constituent is less than 1 weight %,   
25 it is difficult to render the obtained polyolefin copolymer resin aqueous or water dispersion, which is not suitable for use with the method of the present invention.

As the aqueous dispersion, water or a mixture of water and a hydrophilic organic solvent is used. As the hydrophilic organic solvent, use is made, for example, of low aliphatic alcohol such as methanol, ethanol and n-propanol, glycol ether such as ethylene glycol methylether, glycol ester such as ethylene glycol acetate, ether such as tetrahydrofuran and dioxane, dimethylformamide, diacetone alcohol, etc.

The polyolefin copolymer resin obtained by the first step is then subjected to emulsifying ionomerization. This emulsifying ionomerization is normally carried out using a suitable cation and as necessary ammonium water under the conditions of a temperature of 80 to 300° and atmospheric pressure of 1 to 20. In the ionomerization under pressure, it is preferable to use amine in combination in view of emulsification and resin performance.

As the cation, a metal ion is preferable. For example, particularly, ions such as lithium, potassium, magnesium, zinc, sodium, calcium, iron, and aluminum are preferably used.

In order to form a well balanced resin film having an abrasion resistance as well processability, blackening resistance during process, punchability, corrosion resistance and paintabilities on the surface of a steel plate in accordance with the present invention, it is necessary to partly crosslink a resin constituent in the resin coating to provide a high molecular weight.

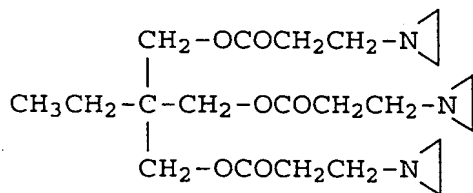
It is therefore possible, in accordance with the present invention, to further partly crosslink the ionomerized resin by a crosslinking agent to thereby obtain an olefin copolymer resin associated between molecules by an ion cluster. Here, the crosslinking agent is not particularly limited but suitable crosslinking agents can be used if they can make use a carboxyl group of resins for crosslinking. Accordingly, the crosslinking agents include, for example, a methylol compound, an amine compound, an epoxy compound, a titanium compound and the like. The crosslinking reaction is normally preferably carried out under the conditions of a temperature of 30 to 200°C and pressure from normal pressure to 20 atmospheric pressure.

The resin coated steel plate according to the present invention can be obtained by coating on a metal plate an aqueous resin coating containing 5 to 30 weight % of silica particles, 0.5 to 20 weight % of spherical polyethylene wax particles and 1 to 20 weight % of an organic compound having an aziridinyl group in solid portions, mainly comprising a polyolefin copolymer resin emulsion associated between molecules by an ion cluster thus obtained, heating the metal plate to a predetermined temperature, drying the coating, and forming a resin film in the range of 0.2 to 2.5 g/m<sup>2</sup> of a weight of the resin film after dried on the surface of the metal plate.

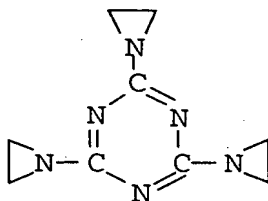
The aqueous resin coating used in the present invention contains an organic compound having an aziridinyl

group in the range of 1 to 20 weight % in solid portions as described, and when the resin coating is coated on the steel plate and heated and dried, an olefin copolymer resin associated between molecules by an ion cluster which is a resin constituent is crosslinked by the organic compound having an aziridinyll group to form a resin film having a high crosslinking density. The thus obtained resin film has the materially improved hardness, high toughness and heat resistance.

The organic compounds having an aziridinyll group used in the present invention include, for example, trimethylolpropanetris ( $\beta$ -aziridinyllpropionate) represented by the following formula:

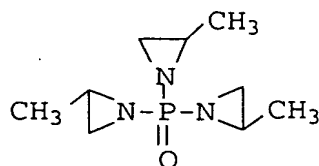


tris-2,4,6-(1-aziridinyll)-1,3,5-triazin represented by the following formula:

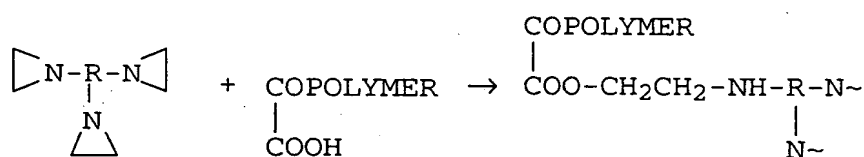


and

tris[1-(2-methyl)aziridinyll]phosphinic oxide represented by the following formula:



The organic compound having an aziridinyll group as described above is as shown by the following formula:



and has the effects such that the compound is crosslinking-reacted with a copolymer resin having a carboxyl group to form a resin film having a high crosslinking density to materially enhance the hardness, high toughness and heat resistance of the obtained resin film so as to suppress the shock caused by sliding with a mold applied when the resin coated steel plate of the present invention is subjected to press process and punching process, and the softening of the resin film caused by heat generation of the mold. Further, the corrosion resistance and chemical resistance can be also enhanced.

In the resin coating used in the present invention, the amount of the organic compound having an aziridinyll group is less than 1 weight % in solid portions in the coating, not only the crosslinking reaction with the carboxyl group in the copolymer resin as mentioned above is insufficient but also the carboxyl group is reacted with ion sodium and ion potassium within an alkali compound used

in the degreasing step after the press process or punching process to render the film hydrophilic and materially deteriorate the corrosion resistance and paintabilities thereof. On the other hand, when the amount of the organic compound exceeds 20 weight %, the crosslinking density of the film excessively increases and the hardness of the film excessively rises, as a consequence of which the film cannot well follow the process deformation caused by the press process or the like so that cracks or the like occur to deteriorate the corrosion resistance and paintabilities. Particularly, in the present invention, it is preferred that the amount of the organic compound having an aziridinyl group in the resin coating is in the range of 5 to 10 weight % in solid portions.

The resin coating used in the present invention contains silica particles in the range of 5 to 30 weight % in solid portions. The silica particles are effective to impart excellent corrosion resistance and paintabilities to the resin film obtained, to further improve the hardness of the resin film, and to control the occurrence of abrasion caused by vibration during transportation, scratches given to the film during process, occurrence of blackening phenomenon and the like. However, when in the resin coating, the amount of silica particles is less than 5 weight % in solid portions, the enhancement of corrosion resistance and paintabilities of the resin film obtained is insufficient, and sufficient hardness of the film cannot be obtained. Therefore, it is not possible to control the

abrasion resistance, and the occurrence of scratches to the film during process and blackening phenomenon. On the other hand, when the amount exceeds 30 weight %, the hardness of the resin film remarkably enhances but the proportion of silica particles occupied by the resin film excessively increases to deteriorate the film forming properties of the resin film to produce cracks in the film, deteriorating the corrosion resistance.

Further, the silica particles functions as an abrasion increasing agent to increase the frictional coefficient of the film, to lower the lubrication properties, to generate an abrasion of the mold during process, and to quicken the service life of the mold. Particularly, the amount of silica particles in the resin coating is preferably in the range of 5 to 20 weight % in solid portions.

In order to maximize the effect of the silica particles as described above, the silica particles are preferable to have a particle diameter in the range of 1 to 200 nm. The smaller the particle diameter of the silica particle, the more the corrosion resistance of the film increases. The effect of the silica particles makes the resin film dense and excellent adhesion and further enhances the corrosion resistance of the resin film. From a viewpoint of such fact, the silica particles are better in their smaller particle diameter. However, even if extremely fine particles are used, the above-described effect is not particularly strengthened correspondingly. So, in the present invention, the silica particles will



normally suffice to have 1 nm or more of the particle diameter. On the other hand, as the particle diameter of the silica particles becomes larger, for example, silica particles having 40 to 200 nm of a particle diameter which are known as chain-like silica particles are used, whereby the paintabilities of the resin film are materially enhanced. However, if the particle diameter exceeds 200 nm, the surface of the resin becomes coarse, so that a fine resin film cannot be formed. Further, the silica particles functions as an abrasion increasing agent, leading to a deterioration of processability. Particularly, in the present invention, in case of attaching importance to the corrosion resistance, for example, according to the performance of the film demanded, the particle diameter of the silica particles is preferably in the range of 4 to 20 nm. In case of attaching importance to the paintabilities, it is preferably in the range of 40 to 200 nm.

Such silica particles are normally known as colloidal silica. In the present invention, commercially available products, for example, such as SNOWTEX XS, SS, 40, N, UP (manufactured by NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) can be suitably used.

The resin coating used in the present invention further contains spherical polyethylene wax particles in the range of 0.5 to 20 weight % in solid portions. This spherical polyethylene wax particles are effective to enhance the lubrication properties of the resin film obtained to enhance the abrasion resistance and the scratch

resistance. This further enhances the deep drawing properties, punchability and mold abrasion properties necessary when the press process and punching process take place and the blackening resistance of the sliding surface during process to impart excellent processability.

However, in the resin coating, when the amount of the spherical polyethylene wax particles is less than 0.5 weight %, the lubrication properties of the resin film obtained is insufficient, failing to obtain the enhancement of the abrasion resistance and the scratch resistance, and the satisfactory processability. On the other hand, when the amount exceeds 20 weight %, the resin film obtained has sufficient lubrication properties but the coated film adhesion is poor when the electrolytic deposition coating, powder coating or coating by way of silk printing is applied. One of the causes is that when a resin coating is coated, baked and dried, wax becomes softened and liquefied and becomes thickened in an interface between the resin film and the paint to deteriorate the adhesion of the paint. Particularly, in the present invention, the amount of the spherical polyethylene wax particles in the resin coating is preferably in the range of 1 to 10 weight % in solid portions.

In order to maximize the effect of the spherical polyethylene wax particles as described above, the wax particles are preferably to have the particle diameter in the range of 0.1 to 3  $\mu\text{m}$ . When the particle diameter of the wax particles is smaller than 1  $\mu\text{m}$ , it is not possible

to obtain a resin film having excellent lubrication properties, and not possible to obtain the enhancement of punchability, mold abrasion resistance and deep drawing properties on the basis of not only the resin film but also the wax particles in the film.

On the other hand, when the particle diameter of the wax particles exceeds 3  $\mu\text{m}$ , it is difficult to uniformly disperse the wax particles in the resin coating, failing to uniformly disperse waxes in the resin film obtained to deteriorate the adhesion of the film to the steel plate. Further, the adhesion of the film by way of the electrolytic deposition coating, powder coating and silk printing and the like.

Particularly, in the present invention, the particle diameter of the spherical polyethylene wax particles in the resin coating is preferably in the range of 0.3 to 1.0  $\mu\text{m}$ .

In the present invention, a softening point of the spherical polyethylene wax particles is preferably in the range of 80 to 140°C. When the softening point is lower than 80°C, the wax particles become softened and liquefied, as a mold temperature rises, when the press process or punching process takes place whereby in the sliding surface between the resin coated steel plate and the mold, a liquid run-out phenomenon occurs to lower the processability, generate the scratches or baking with the mold, and a blackened material is adhered to the sliding portion to materially deteriorate an external appearance of the product. On the other hand, when the softening point

exceeds 140°C, the lubrication properties of the wax particles is not sufficient so that the punchability, mold abrasion resistance and deep drawing properties are not enhanced, failing to obtain excellent processability.

5           In the present invention, as such spherical polyethylene wax particles, commercially available products, such as DIEJET E-17 (manufactured by GOO CHEMICAL LTD.), KUE-1, KUE-5 and KUE-8 (manufactured by SANYO KASEI INDUSTRIES LTD.), CHEMIPPEARL W-100, CHEMIPPEARL W-200,  
10 CHEMIPPEARL W-300, CHEMIPPEARL W-400, CHEMIPPEARL W-500, CHEMIPPEARL W-640, CHEMIPPEARL W-700 (manufactured by MITSUI PETROLEUM CHEMICAL INDUSTRIES LTD.), and EREPON E-20 (manufactured by NIKKA CHEMICAL LTD.).

          According to the present invention, when the aqueous  
15 resin coating as described above is coated on the surface of the steel plate and heated and dried, it is heated and dried at a lower plate temperature than the softening point of the spherical polyethylene wax particles. Then, a resin film is formed while maintaining the spherical polyethylene  
20 wax particles spherical shape in the resin film, and the lubrication properties of the resin film obtained is further enhanced to further enhance the press processability and punching processability of the resin coated steel plate obtained. Further, by maintaining the  
25 spherical polyethylene wax particles spherical shape in the resin film, it is possible to more uniformly disperse the wax particles in the resin film. Furthermore, in the surface of the resin film, a proportion occupied by a

surface area of the wax particle exposed from the resin film can be reduced, and it can be easily completely covered with the resin film to obtain excellent corrosion resistance and paintabilities.

5           It is necessary for forming a conventional thermosetting resin film on the surface of a steel plate to perform baking and drying for a long period of time at high temperature. However, the resin coating used in the present invention is coated on the surface of the metal  
10 plate and heated and dried for a short period of time at relatively low temperature to thereby crosslink and form a film, thus forming a resin film having a three-dimensional net-like construction. The baking and drying for a long period of time at high temperature as in prior art are not  
15 necessary. Accordingly, according to the present invention, it is possible to prepare a crosslinked resin coated steel plate by a simple drying equipment and has the merit in that the steel plate can be prepared in the production line thereof.

20           For example, in the electrogalvanizing production line, a resin coating is coated by a roll coater and dried for a short period of time by a simple drying equipment to prepare a resin coated steel plate. As described above, since the production by way of the in-line and inexpensive  
25 investment of equipment is made possible, a considerable cost down can be expected.

          In the present invention, coating weight of the resin film to the steel plate is preferably in the range of 0.2

to 2.5 g/m<sup>2</sup> as a dried film. When coating weight of the resin film is less than 0.2 g/m<sup>2</sup>, the resin coating cannot be uniformly coated on the steel plate, and in addition, well balanced film performance as intended such as processability, blackening resistance, corrosion resistance, paintabilities, etc. as well as abrasion resistance cannot be sufficiently displayed. On the other hand, when coating weight of the resin film is more than 2.5 g/m<sup>2</sup>, the earth properties which is one of characteristics demanded by a computer case or the like, for example, that is, the conductivity is deteriorated. Further, in the press process, the amount of peeling-off of the resin films increases so that the peeled-off films are adhered to and accumulated on the mold, resulting in an inconvenience the press molding to increase the production cost. From a practical viewpoint, particularly, coating weight of the resin film is preferably in the range of 0.3 to 1.0 g/m<sup>2</sup>.

Stocks of metal plates used in the resin coated metal plate according to the present invention are not particularly limited but for example, zinc or zinc plated steel plates, aluminum plates, aluminum alloy plates, titanium plates and the like can be mentioned. The zinc or zinc plated steel plates, aluminum plates, aluminum alloy plates and the like are preferably subjected to formation treatments such as chromate treatment or phosphate treatment. Particularly, one subjected to chromate treatment is preferable. As the chromate treatment, use is

made of any of washing type (reaction type) chromate treatment, coating type chromate treatment, and electrolytic type chromate treatment.

As described above, according to the present invention, a water coating is coated on a steel plate and then heated and dried for a short period of time at relatively low temperature whereby a resin coated steel plate having a crosslinked resin film can be obtained.

The thus obtained resin coated steel plate is not only particularly excellent in abrasion resistance but also excellent in lubrication properties, scratch resistance, punchability, press processability and punching processability such as blackening resistance during process, and in addition, corrosion resistance, paintabilities, earth properties and the like. In addition, these properties are well balanced.

#### DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

The present invention will be described hereinafter by way of Examples but is not at all limited by these Examples. In the following, as a stock of a metal plate, an electrogalvanized steel plate subjected to chromate treatment (coating weight of zinc is  $20 \text{ g/m}^2$  and coating weight of chrome is  $20 \text{ mg/m}^2$ ) was used to enable the relative evaluation between Examples.

In Examples, evaluation items and test methods are as follows. Among five evaluations, evaluation 5 is best, and evaluation 1 is worst.

(1) Corrosion Resistance

With respect to the obtained resin coated steel plate, a salt water spray test was conducted on an edge sealed flat plate and an Ericksen processed material in accordance with JIS Z2371, and an evaluation was made for a time till 1% of white rust occurs. The height of the Ericksen push-out was 6 mm.

(2) Paintabilities

A melamine paint in thickness of 20  $\mu\text{m}$  was coated by spray on the obtained resin coated steel plate. After this, the steel plate was baked for 30 minutes at 150°C and immersed into boiling water for one hour. One hour after removal of the steel plate, 100 checkers of 1 mm of measure were marked thereon by a cutter knife. A tape peel-off test was conducted, and the film adhesion was evaluated with the remaining number of measures of the paint.

(3) Coefficient of Dynamic Friction

In order to evaluate the lubrication properties of the obtained resin coated steel plate, a load caused by the sliding at 150 kg of applied pressure was measured using a sliding test device to calculate the coefficient of dynamic friction.

(4) Punchability

In order to evaluate the punchability of the obtained resin coated steel plate, a punching test was conducted under the conditions of mold material SKD-11, mold shape 10 mm square, clearance 25%, punching speed 80 sheets/min, and non-use of punching oil using a continuous punching test



device to evaluate it till a return height reaches 50  $\mu\text{m}$ . The situation of abrasion of the mold after 1500000 punches was observed by a videoscope to evaluate the mold abrasion resistance in five stages.

5 (5) Processability

In order to evaluate the press processability of deep drawing and the like of the obtained resin coated steel plate, a single press test was conducted by a 80-ton crank press device to visually evaluate the scratches of the sliding surface of the product after molded, mold dragging and blackening resistance in five stages.

(6) Hardness of Film

A pencil clawing test was conducted on the surface of the obtained resin coated steel plate in accordance with JIS K5400 to evaluate the hardness of the resin film on the surface of the resin coated steel plate in pencil hardness.

(7) Grounding

The terminal leads (+, -) of the tester were placed in light contact with the surface of the resin coated steel plate thus obtained in order to measure the resistance of the sliding surface.

(8) Abrasion resistance

Abrasion was caused by utilizing the PWO type flat bending fatigue test device to visually evaluate abrasion resistance in five stages.

(9) Resin film strength

Resin film in a thickness of 40  $\mu\text{m}$  was prepared in order to measure the tensile strength of the film (film

width 15 mm, distance between cracks 15 mm, temperature during measurement 20°C) by utilizing the tensile test device.

#### Example 1

5           A polyorefin copolymer having a carboxyl group containing 0.5 to 50 weight % of ethylene unsaturated carboxylic acid constituent was ionomerized by sodium hydroxide and further formed into high polymer molecule by a crosslinking agent to prepare a polyolefin copolymer  
10 resin emulsion banded between molecules by an ion cluster.

          To the resultant emulsion were added 10 weight % of silica particles having a particles diameter of 10 to 20 nm in solid solution, 5 weight % of spherical polyethylene wax particles having 100°C of a softening point and particle  
15 diameter of 0.6  $\mu$ m, and 10 weight % of trimethylol propanetris ( $\beta$ -aziridinypropionate) to prepare an aqueous resin coating.

          The resin coating was coated on the surface of the electrogalvanized steel plate subjected to chrome treatment  
20 and heated and dried at a temperature of 90°C to obtain a resin coated steel plate having 1 g/m<sup>2</sup> of coating weight of resin film.

          The corrosion resistance and paintabilities of the thus obtained resin coated steel plate are given in Table  
25 1.

Table 1

Content of Ethylene Unsaturated carboxylic acid (wt.%)		Corrosion Resistance (hr)		Paintabilities (No. of remaining checkers)
		Flat plate	Ericksen	
Present Invention	1	892	744	99
	5	960	744	100
	10	984	792	100
	20	984	792	100
	40	888	792	100
Comparative Example	0.5	bad water dispersion		
	45	420	360	82

#### Example 2

A polyolefin copolymer resin having a carboxyl group containing 20 weight % of an ethylene unsaturated carboxylic acid constituent was ionomerized by sodium hydroxide and further formed into high polymer molecule by a crosslinking agent to prepare a polyolefin copolymer resin emulsion associated between molecules by an ion cluster.

To the resultant emulsion were added 10 weight % of silica particles having a particle diameter of 10 to 20 nm in solid portions, 5 weight % of spherical polyethylene wax particles having 100°C of a softening point and 0.6  $\mu$ m of a particle diameter, and trimethylol propanetris ( $\beta$ -aziridinylpropionate) (TAZM) in the range of 0.5 to 25 weight % to prepare an aqueous resin coating.

The resin coating was coated on the surface of the electrogalvanized steel plate subjected to the chrome treatment and heated and dried at a temperature of 90°C to obtain a resin coated steel plate having 1 g/m<sup>2</sup> of coating weight of a resin film.

The corrosion resistance and paintabilities of the thus obtained resin coated steel plate are given in Table 2.

Table 2

TAZM Amount (wt.%)		Tensile Strength (kg/m <sup>2</sup> )	Corrosion Resistance (hr)		Paint- abilities	Film Hardness	Process- ability
			Flat plate	Ericksen			
Present Invention	0.5	722	888	768	100	H	4
	1	766	888	768	100	2H	5
	5	786	912	792	100	3H	5
	10	780	960	816	100	3H	5
	15	790	912	768	100	3H	5
	20	812	912	744	100	4H	5
Comp. Example	0.3	132	720	480	85	HB	2
	25	890	624	96	36	5H	1

### Example 3

A polyolefin copolymer resin having a carboxyl group containing 20 weight % of an ethylene unsaturated carboxylic acid constituent was ionomerized by sodium hydroxide and further formed into high polymer molecule by a crosslinking agent to prepare a polyolefin copolymer

resin emulsion associated between molecules by an ion cluster.

To the resultant emulsion were added 3 to 35 weight % of silica particles having a particle diameter of 10 to 20 nm in solid portions, 5 weight % of spherical polyethylene wax particles having 100°C of a softening point and 0.6  $\mu$ m of a particle diameter, and 10 weight % of trimethylol propanetriss ( $\beta$ -aziridinylpropionate) to prepare an aqueous resin coating.

The resin coating was coated on the surface of the electrogalvanized steel plate subjected to the chrome treatment and heated and dried at a temperature of 90°C to obtain a resin coated steel plate having 1 g/m<sup>2</sup> of coating weight of a resin film.

The corrosion resistance and paintabilities of the thus obtained resin coated steel plate are given in Table 3.

Table 3

Add. Amount of Silica Particle (wt.%)		Corrosion Resistance (hr)		Paint- abilities	Film Hardness	Process- ability	Abrasion Resistance	Coefficient of Dynamic Friction
		Flat plate	Ericksen					
Present Invention	5	912	792	100	2H	5	4	0.080
	10	960	816	100	3H	5	5	0.070
	15	960	840	100	3H	5	5	0.065
	20	960	816	100	3H	5	5	0.072
	25	936	792	100	3H	5	5	0.100
	30	888	744	100	3H	5	5	0.120
Comp. Example	3	520	240	66	HB	3	3	0.100
	35	240	72	27	4H	4	1	0.386

#### Example 4

A polyolefin copolymer resin having a carboxyl group containing 20 weight % of an ethylene unsaturated carboxylic acid constituent was ionomerized by sodium hydroxide and further formed into high polymer molecule by a crosslinking agent to prepare a polyolefin copolymer resin emulsion associated between molecules by an ion cluster.

To the resultant emulsion were added 10 weight % of silica particles having a particle diameter of 4 to 400 nm in solid portions, 5 weight % of spherical polyethylene wax particles having 100°C of a softening point and 0.6  $\mu$ m of a particle diameter, and 10 weight % of trimethylol propanetris ( $\beta$ -aziridinypropionate), to prepare an aqueous resin coating.

The resin coating was coated on the surface of the electrogalvanized steel plate subjected to the chrome treatment and heated and dried at a temperature of 90°C to obtain a resin coated steel plate having 1 g/m<sup>2</sup> of coating weight of a resin film.

The corrosion resistance and paintabilities of the thus obtained resin coated steel plate are given in Table 4.

Table 4

Particle Dia. of Silica Particle (μm)		Corrosion Resistance (hr)		Paint-abilities	Film Hardness	Process-ability	Abrasion Resistance	Coef-ficient of Dynamic Friction
		Flat plate	Ericksen					
Present Invention	4~6	960	816	100	3H	5	5	0.070
	10~20	960	816	100	3H	5	5	0.065
	30~50	936	792	100	3H	5	5	0.080
	40~200	912	792	100	3H	5	5	0.098
Comp. Example	1 or less	936	792	95	2H	4	4	0.080
	200 or more	240	72	27	4H	2	2	0.146

#### Example 5

A polyolefin copolymer resin having a carboxyl group containing 20 weight % of an ethylene unsaturated carboxylic acid constituent was ionomerized by sodium hydroxide and further formed into high polymer molecule by a crosslinking agent to prepare a polyolefin copolymer

resin emulsion associated between molecules by an ion cluster.

To the resultant emulsion were added 10 weight % of silica particles having a particle diameter of 10 to 20 nm in solid portions, 0.3 to 25 weight % of spherical polyethylene wax particles having 100°C of a softening point and 0.6  $\mu\text{m}$  of a particle diameter, and 10 weight % of trimethylol propanetriss ( $\beta$ -aziridinylpropionate) to prepare an aqueous resin coating.

The resin coating was coated on the surface of the electrogalvanized steel plate subjected to the chrome treatment and heated and dried at a temperature of 90°C to obtain a resin coated steel plate having 1 g/m<sup>2</sup> of coating weight of a resin film.

The corrosion resistance and paintabilities of the thus obtained resin coated steel plate are given in Table 5.



Table 5

Add. Amount of Wax Particle (wt.%)		Coefficient of Dynamic Friction	Film Hardness	Process-ability	Abrasion Resist-ance	Punchability*		Paint-abilities
Present Invention	0.5	0.085	2H	5	5	150	5	5
	1	0.070	3H	5	5	>150	5	5
	5	0.065	3H	5	5	>150	5	5
	10	0.065	3H	5	5	>150	5	5
	15	0.065	3H	5	5	>150	5	5
	20	0.065	4H	5	5	>150	5	4
Comp. Example	0.3	0.125	H	2	2	80	2	4
	25	0.065	4H	5	5	>150	5	1

(Note) \* The number of punches is the number of punches (ten thousand unit) till return height reaches 50  $\mu\text{m}$ .

With respect to the mold wear, the mold abrasion resistance of the mold after punching 1500000 was evaluated.

#### Example 6

A polyolefin copolymer resin having a carboxyl group containing 20 weight % of an ethylene unsaturated carboxylic acid constituent was ionomerized by sodium hydroxide and further formed into high polymer molecule by a crosslinking agent to prepare a polyolefin copolymer resin emulsion associated between molecules by an ion cluster.

To the resultant emulsion were added 10 weight % of silica particles having a particle diameter of 10 to 20 nm

in solid portions, 10 weight % of spherical polyethylene wax particles having 100°C of a softening point and 0.1 to 3  $\mu\text{m}$  of a particle diameter, and 10 weight % of trimethylol propanetris ( $\beta$ -aziridinypropionate) to prepare an aqueous resin coating.

The resin coating was coated on the surface of the electrogalvanized steel plate subjected to the chrome treatment and heated and dried at a temperature of 90°C to obtain a resin coated steel plate having 1 g/m<sup>2</sup> of coating weight of a resin film.

The corrosion resistance and paintabilities of the thus obtained resin coated steel plate are given in Table 6.

Table 6

Particle Dia. of Wax Particle ( $\mu\text{m}$ )		Coefficient of Dynamic Friction	Film Hardness	Processability	Abrasion Resistance	Punchability*		Paintabilities
Present Invention	0.1	0.085	3H	5	5	No. of Punches	Mold Wear	5
	0.3	0.065	3H	5	5	>150	5	5
	0.5	0.065	3H	5	5	>150	5	5
	1.0	0.065	3H	5	5	>150	5	5
	1.5	0.077	3H	5	5	>150	5	5
	3.0	0.085	3H	5	5	>150	5	4
Comp. Example	<0.1	0.248	H	1	2	65	2	4
	3.5	0.125	2H	2	3	120	3	1

(Note) \* The number of punches is the number of punches  
(ten thousand unit) till return height reaches 50  
µm.

5 With respect to the mold wear, the mold abrasion  
resistance of the mold after punching 1500000 was  
evaluated.

#### Example 7

10 A polyolefin copolymer resin having a carboxyl group  
containing 20 weight % of an ethylene unsaturated  
carboxylic acid constituent was ionomerized by sodium  
hydroxide and further formed into high polymer molecule by  
a crosslinking agent to prepare a polyolefin copolymer  
resin emulsion associated between molecules by an ion  
cluster.

15 To the resultant emulsion were added 10 weight % of  
silica particles having a particle diameter of 10 to 20 nm  
in solid portions, 10 weight % of spherical polyethylene  
wax particles having 70 to 150°C of a softening point and  
0.6 µm of a particle diameter, and 10 weight % of  
20 trimethylol propanetris (β-aziridinylpropionate) to prepare  
an aqueous resin coating.

25 The resin coating was coated on the surface of the  
electrogalvanized steel plate subjected to the chrome  
treatment and heated and dried at a temperature of 90°C to  
obtain a resin coated steel plate having 1 g/m<sup>2</sup> of coating  
weight of a resin film.

The corrosion resistance and paintabilities of the thus obtained resin coated steel plate are given in Table 7.

Table 7

Softening Temp. of Wax Particle (°C)		Coefficient of Dynamic Friction	Film Hard- ness	Process- ability	Abrasion Resist- ance	Punchability*		Paint- abilities
						No. of Punches	Mold Wear	
Present Invention	80	0.068	3H	5	5	>150	5	5
	100	0.064	3H	5	5	>150	5	5
	120	0.067	3H	5	5	>150	5	5
	140	0.072	3H	5	5	>150	5	5
Comp. Example	70	0.070	2H	2	3	32	1	4
	150	0.262	2H	1	1	43	2	3

(Note) \* The number of punches is the number of punches (ten thousand unit) till return height reaches 50  $\mu\text{m}$ .

With respect to the mold wear, the mold abrasion resistance of the mold after punching 1500000 was evaluated.

Table 8

Coating weight of Resin Film (g/m <sup>2</sup> )		Coef- ficient of Dynamic Friction	Film Hardness	Process- ability	Abrasion Resistance	Corrosion Resistance (hr)		Paint- abilities	Earthing Property
						Flat plate	Ericksen		
Present Invention	0.2	0.074	2H	4	4	888	744	5	5
	0.5	0.067	3H	5	5	936	792	5	5
	1.0	0.064	3H	5	5	960	816	5	5
	1.5	0.065	3H	5	5	1032	912	5	5
	2.0	0.068	3H	5	5	1260	936	5	4
	2.5	0.072	3H	4	5	1380	936	5	3
Comp. Example	<0.2	0.364	B	1	1	480	360	4	5
	3.0	0.092	2H	1	3	780	480	1	1

#### Example 8

A polyolefin copolymer resin having a carboxyl group containing 20 weight % of an ethylene unsaturated carboxylic acid constituent was ionomerized by sodium hydroxide and further formed into high polymer molecule by a crosslinking agent to prepare a polyolefin copolymer resin emulsion associated between molecules by an ion cluster.

To the resultant emulsion were added 10 weight % of silica particles having a particle diameter of 10 to 20 nm in solid portions, 10 weight % of spherical polyethylene wax particles having 100°C of a softening point and 0.6 μm of a particle diameter, and 10 weight % of trimethylol

propanetris ( $\beta$ -aziridinypropionate) to prepare an aqueous resin coating.

5 The resin coating was coated on the surface of the electrogalvanized steel plate subjected to the chrome treatment and heated and dried at a temperature of 90°C to obtain a resin coated steel plate having 0.2 to 2.5 g/m<sup>2</sup> of coating weight of a resin film.

10 The corrosion resistance and paintabilities of the thus obtained resin coated steel plate are given in Table 8.

WHAT IS CLAIMED IS :

1. A resin coated metal plate characterized in that a resin film in coating weight in the range of 0.2 to 2.5 g/m<sup>2</sup> on the basis of dry weight is formed on a surface of a metal plate, said resin film containing 5 to 30 weight % of silica particles, 0.5 to 20 weight % of spherical polyethylene wax particles and 1 to 20 weight % of an organic compound having an aziridinyl group in solid portions, mainly comprising a polyolefin copolymer resin emulsion associated between molecules by an ion cluster.
2. The resin coated metal plate according to claim 1, wherein the polyolefin copolymer resin emulsion associated between molecules by an ion cluster is a polyolefin copolymer resin emulsion which contains 1 to 40 weight % of an ethylene unsaturated carboxylic constituent in which an olefin-ethylene unsaturated carboxylic copolymer resin that may contain a (meth)acrylic ester constituent is ionomerized and further crosslinked by a crosslinking agent into high polymer molecule.
3. The resin coated metal plate according to claim 2, wherein the olefin is at least one of ethylene and styrene.

4. The resin coated metal plate according to claim 1, wherein the silica particles have a particle diameter in the range of 1 to 200 nm.

5 5. The resin coated metal plate according to claim 1, wherein the spherical polyethylene wax particles have a particle diameter in the range of 0.1 to 3  $\mu\text{m}$ .

6. The resin coated metal plate according to claim 1, wherein the spherical polyethylene wax particles have a softening point in the range of 80 to 140°C.

10 7. A method for manufacturing a resin coated metal plate comprising: coating on a surface of a metal plate an aqueous resin coating containing 5 to 30 weight % of silica particles, 0.5 to 20 weight % of spherical polyethylene wax particles and 1 to 20 weight % of an organic compound  
15 having an aziridinyle group in solid portions, mainly comprising a polyolefin copolymer resin emulsion associated between molecules by an ion cluster, heating the metal plate, drying the coating, and forming a resin film in coating weight of 0.2 to 2.5 g/m<sup>2</sup> on the surface of the  
20 metal plate.

8. The method according to claim 7, wherein the polyolefin copolymer resin emulsion associated between molecules by an ion cluster is a polyolefin copolymer resin emulsion which contains 1 to 40 weight % of an ethylene



unsaturated carboxylic constituent in which an olefin-  
ethylene unsaturated carboxylic copolymer resin that may  
contain a (meth)acrylic ester constituent is ionomerized  
and further crosslinked by a crosslinking agent into high  
polymer molecule.

5

9. The method according to claim 8, wherein the olefin is  
at least one of ethylene and styrene.

10. The method according to claim 7, wherein the silica  
particles have a particle diameter in the range of 1 to 200  
nm.

10

11. The method according to claim 7, wherein the spherical  
polyethylene wax particles have a particle diameter in the  
range of 0.1 to 3  $\mu\text{m}$ .

12. The method according to claim 7, wherein the metal  
plate is heated at a lower temperature than a softening  
point of the spherical polyethylene wax particles, and the  
spherical polyethylene wax particles are retained in the  
form of spherical shape within the resin film.

15

RESIN COATING METAL PLATES AND METHOD FOR MANUFACTURING  
THE SAME

---

ABSTRACT

The present invention to provide a resin coated metal plate, particularly, a resin coated steel plate, which not only has an abrasion resistance but also has an excellent lubrication properties, scratch resistance, punchability, press processability and punchability such as a blackening resistance during process, corrosion resistance, paintabilities, earth properties, etc. and in addition, well balanced properties as noted above, and a method for manufacturing such a resin coated metal plate, particularly, a resin coated steel plate. The resin coated metal plate characterized in that a resin film in coating weight in the range of 0.2 to 2.5 g/m<sup>2</sup> on the basis of dry weight is formed on a surface of a metal plate, said resin film containing 5 to 30 weight % of silica particles, 0.5 to 20 weight % of spherical polyethylene wax particles and 1 to 20 weight % of an organic compound having an aziridinyl group in solid portions, mainly comprising a polyolefin copolymer resin emulsion associated between molecules by an ion cluster.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-207199

(43) 公開日 平成8年(1996)8月13日

(51) Int.Cl. <sup>*</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 15/08	1 0 3 Z	7148-4F		
B 0 5 D 3/02		B		
5/00		Z		
7/14		G		
7/24	3 0 1 Q			

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-14034

(22) 出願日 平成7年(1995)1月31日

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号

(72) 発明者 中元 忠繁

兵庫県加古川市金沢町1番地 株式会社神

戸製鋼所加古川製鉄所内

(72) 発明者 木原 敏史

兵庫県加古川市金沢町1番地 株式会社神

戸製鋼所加古川製鉄所内

(74) 代理人 弁理士 牧野 逸郎

(54) 【発明の名称】 樹脂塗装金属板及びその製造方法

## (57) 【要約】

【目的】 耐アブレーション性を有するのみならず、潤滑性、耐疵付き性、打ち抜き性、加工時の耐黒化性等のプレス加工性と打ち抜き加工性、更には、耐食性、塗装性、アース性等にすぐれ、且つ、これらの性質のバランスがとれた樹脂塗装金属板、特に、樹脂塗装鋼板と、そのような樹脂塗装金属板、特に、樹脂塗装鋼板の製造方法を提供することにある。

【構成】 本発明による樹脂塗装鋼板は、イオンクラスターによる分子間会合したエチレン系共重合体樹脂エマルジョンを主体として、固形分換算にて、シリカ粒子5～30重量%と球形ポリエチレンワックス粒子0.5～20重量%とアジリジニル基を有する有機化合物1～20重量%を含む樹脂被膜が乾燥重量にて0.2～2.5 g/m<sup>2</sup>の範囲の付着量にて金属板の表面に形成されていることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】イオンクラスターによる分子間会合したポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンを主体として、固形分換算にて、シリカ粒子5～30重量%と球形ポリエチレンワックス粒子0.5～20重量%とアジリジニル基を有する有機化合物1～20重量%とを含む樹脂被膜が乾燥重量にて0.2～2.5g/m<sup>2</sup>の範囲の付着量にて金属板の表面に形成されていることを特徴とする樹脂塗装金属板。

【請求項2】イオンクラスターによる分子間会合したポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンがエチレン性不飽和カルボン酸成分を1～40重量%の範囲で含み、(メタ)アクリル酸エステル成分を含んでいてもよいオレフィン-エチレン性不飽和カルボン酸共重合体樹脂をアイオノマー化し、更に、架橋剤にて架橋して高分子量化してなるポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンである請求項1記載の樹脂塗装金属板。

【請求項3】オレフィンがエチレン及びスチレンから選ばれる少なくとも1種である請求項2記載の樹脂塗装金属板。

【請求項4】シリカ粒子が1～200nmの範囲の粒子径を有する請求項1記載の樹脂塗装金属板。

【請求項5】球形ポリエチレンワックス粒子が0.1～3μmの範囲の粒子径を有する請求項1記載の樹脂塗装金属板。

【請求項6】球形ポリエチレンワックス粒子が80～140℃の範囲の軟化点を有する請求項1記載の樹脂塗装金属板。

【請求項7】イオンクラスターによる分子間会合したポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンを主体として、固形分換算にて、シリカ粒子5～30重量%と球形ポリエチレンワックス粒子0.5～20重量%とアジリジニル基を有する有機化合物1～20重量%とを含む水性樹脂塗料を金属板の表面に塗布し、金属板を加熱し、塗料を乾燥させて、被膜付着量0.2～2.5g/m<sup>2</sup>にて樹脂被膜を金属板の表面に形成することを特徴とする樹脂塗装金属板の製造方法。

【請求項8】イオンクラスターによる分子間会合したポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンがエチレン性不飽和カルボン酸成分を1～40重量%の範囲で含み、(メタ)アクリル酸エステル成分を含んでいてもよいオレフィン-エチレン性不飽和カルボン酸共重合体樹脂をアイオノマー化し、更に、架橋剤にて架橋して高分子量化してなるポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンである請求項7記載の樹脂塗装金属板の製造方法。

【請求項9】オレフィンがエチレン及びスチレンから選ばれる少なくとも1種である請求項8記載の樹脂塗装金属板の製造方法。

【請求項10】シリカ粒子が1～200nmの範囲の粒子径を有する請求項7記載の樹脂塗装金属板の製造方

法。

【請求項11】球形ポリエチレンワックス粒子が0.1～3μmの範囲の粒子径を有する請求項7記載の樹脂塗装金属板の製造方法。

【請求項12】球形ポリエチレンワックス粒子の軟化点よりも低い温度にて、金属板を加熱して、球形ポリエチレンワックス粒子を球形のまま、樹脂被膜中に保持させる請求項7記載の樹脂塗装金属板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、家庭用電気製品や建材等の用途に好適に用いることができる耐アブレーション性、加工性、加工時の耐黒化性、打ち抜き性、耐食性及び塗装性にすぐれる樹脂塗装金属板、特に、樹脂塗装鋼板と、そのような樹脂塗装金属板、特に、樹脂塗装鋼板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、家庭用電気製品や建材用途に用いられる金属板としては、アルミニウム板やステンレス鋼板のほか、電気亜鉛めっき鋼板や溶融亜鉛めっき鋼板等の表面処理鋼板が広く用いられている。そのなかでも、亜鉛めっき系の表面処理鋼板については、従来、クロメート処理やリン酸塩処理が施され、家庭用電気製品を中心として、音響機器、コンピューター部品、電子レンジの底板等、種々の部材に広く用いられている。しかし、近年、これらの表面処理鋼板に対するユーザ・ニーズは、益々高度化し、種々多様な被膜性能が要求されるに至っている。

【0003】例えば、表面処理鋼板が裸使用される場合には、耐食性、アース性、指紋が付着しても、目立ちにくい耐指紋性、アルカリや溶剤等に対する耐薬品性、耐汚染性等が要求される。また、プレス加工や打ち抜き加工される場合には、潤滑性、耐衝付き性、深絞り加工性、耐金型摩耗性、打ち抜き性、加工摺動面の耐黒化性、プレス油、速乾性油等の耐油性等が要求される。

【0004】また、表面処理鋼板は、鋼板メーカーからコイル又はシート材の状態では製品として出荷される場合、通常、トラック等で輸送され、その際、輸送時の振動等によって、コイルの場合にははとも擦れが発生し、シート材の場合には梱包内で重なり合う鋼板同士が擦れたり、鋼板表面に擦り疵が発生することがある。この擦り疵は、その部分が黒く変色して見える欠陥となり、このような欠陥は、アブレーション(摩損)と称され、表面処理鋼板の商品価値を著しく劣化させ、ユーザーにおいて商品として用い難い言う問題が起こる。

【0005】このような種々のニーズに対して、従来のクロメート処理やリン酸塩処理等の無機系の表面処理鋼板では対応ができない。そこで、近年、以下に示すような有機樹脂被膜を形成した樹脂塗装鋼板が多く提案されている。例えば、第1に、特開昭62-50480号公

報には、亜鉛めっき鋼板をクロメート処理した後、その上にカルボキシ化ポリオレフィン系樹脂とエポキシ樹脂とからなり、コロイダルシリカを含む有機被膜を形成することによって、耐食性、塗装性、耐溶剤性、耐アルカリ性及び耐指紋性の改善を図った亜鉛めっき鋼板が記載されている。同様に、第2に、特開昭64-73083号公報には、コロイドゾルを含むエチレン- $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸共重合体樹脂の分散液に重合性エチレン系不飽和化合物を加えて、乳化重合させ、重合終了の後、更に重合体を架橋させた処理液を調製し、これをクロメート処理した亜鉛めっき鋼板に塗布して、密着性、耐指紋性、耐コインスクラッチ性、耐食性等の向上を図った表面処理鋼板が記載されている。

【0006】第3に、特公平5-54823号公報には、亜鉛めっき鋼板をクロメート処理した後、コロイダルシリカを含むエチレン-エチレン不飽和カルボン酸共重合体樹脂とアジリジニル基を有する有機物からなる樹脂液を塗布し、乾燥させて、架橋被膜を形成することによって、塗装性、耐食性、耐薬品性及び耐疵付き性を改善した樹脂塗装鋼板を得ることができることが記載されている。

【0007】また、第4に、特開平6-246229号公報には、亜鉛めっき鋼板にクロメート処理を施し、その上にエチレンと $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸とを主成分とし、カルボキシ基の60~80%をナトリウムイオンで中和したエチレン系アイオノマー樹脂からなる樹脂被膜を形成することによって、良好な耐食性を維持しつつ、耐黒変性を改善した有機複合被覆鋼板を得ることが記載されている。

【0008】更に、第5に、特公平5-13829号公報には、アクリル化エポキシ樹脂を主体として、フッ素粒子とシリカ粒子を含む樹脂被膜を亜鉛めっき鋼板上に形成し、プレス成形性にすぐれる樹脂塗装鋼板を得ることが記載されている。

【0009】上記第1から第3の先行技術は、耐食性、塗装性、耐指紋性等のユーザーでの裸使用における要求性能については、ある程度の改善が達成されている。また、ユーザーでのハンドリングによる耐疵付き性についても、ある程度の効果は認められる。しかしながら、これらの樹脂塗装鋼板は、被膜が硬度と潤滑性とに劣るので、プレス加工、特に、折り曲げ加工と深絞り加工に際して、樹脂塗装鋼板と金型との摺動によって、樹脂被膜が鋼板から剥離し、更には、めっき層の剥離を生じて、黒化物が発生し、製品に付着し、又は金型に蓄積するという問題の解決には至っていない。同様に、耐アブレーション性についても、極圧下での振動による鋼板相互の擦れによって発生する擦り疵防止は困難である。

【0010】第4の先行技術においては、カルボキシ基を有するエチレン系樹脂をナトリウムイオンで中和し、アイオノマー化することによって、樹脂被膜による

バリアー効果を発現させて、耐食性を劣化させることなく、腐食環境下における亜鉛めっきの黒変現象、即ち、耐黒変性を向上させたものである。また、樹脂被膜における樹脂成分のアイオノマー化によって、被膜表面の耐疵付き性は、若干改善できると推測されるが、プレス加工時の耐黒化性と耐アブレーション性の改善までには至っていない。

【0011】第5の先行技術は、プレス加工性の向上を目的とした潤滑鋼板に関する技術であり、プレス加工時の黒化物とアブレーション発生の抑制には著しい効果が期待できる。しかし、潤滑材として用いているフッ素樹脂粒子の表面が不活性であって、樹脂被膜の内部や表面に化学的に結合させることが困難であるので、電着塗装や粉体塗装等によって、処理表面に塗料を塗布した際の塗膜密着性（塗装性）に問題がある。また、潤滑材として、ワックス粒子を用いた場合、樹脂被膜の塗布乾燥に際して、その加熱温度が高温であるとき、樹脂被膜中のワックス粒子が軟化し、被膜表面に浮き出して固化するため、塗装性と耐食性が劣化する。従って、樹脂被膜の乾燥造膜温度が用いたワックスの軟化点以下に制限されるので、十分な被膜強度が得られない等の問題がある。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の樹脂塗装金属板、特に、樹脂塗装鋼板における上述したような問題を解決するためになされたものであつて、耐アブレーション性を有するのみならず、潤滑性、耐疵付き性、打ち抜き性、加工時の耐黒化性等のプレス加工性と打ち抜き加工性、更には、耐食性、塗装性、アース性にすぐれ、且つ、これらの性質のバランスがとれた樹脂塗装金属板、特に、樹脂塗装鋼板と、そのような樹脂塗装金属板、特に、樹脂塗装鋼板の製造方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、イオンクラスターによる分子間会合したポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンを主体として、固形分換算にて、シリカ粒子5~30重量%と球形ポリエチレンワックス粒子0.5~20重量%とアジリジニル基を有する有機化合物1~20重量%とを含む樹脂被膜が乾燥重量にて0.2~2.5 g/m<sup>2</sup>の範囲の付着量にて金属板の表面に形成されていることを特徴とする樹脂塗装金属板が提供される。

【0014】更に、本発明によれば、イオンクラスターによる分子間会合したポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンを主体として、固形分換算にて、シリカ粒子5~30重量%と球形ポリエチレンワックス粒子0.5~20重量%とアジリジニル基を有する有機化合物1~20重量%とを含む水性樹脂塗料を金属板の表面に塗布し、金属板を加熱し、塗料を乾燥させて、被膜付着量0.

2~2.5 g/m<sup>2</sup>にて樹脂被膜を金属板の表面に形成することを特徴とする樹脂塗装金属板の製造方法が提供される。

【0015】以下、鋼板によって、金属板を代表させて、説明する。本発明においては、樹脂塗料における樹脂成分として、イオンクラスターによる分子間会合したポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンが用いられ、ここに、このポリオレフィン系共重合体樹脂は、エチレン性不飽和カルボン酸成分を1~40重量%の範囲で含み、(メタ)アクリル酸エステル成分を含んでいてもよいオレフィン-エチレン性不飽和カルボン酸共重合体樹脂をアイオノマー化し、更に、架橋剤にて架橋して高分子量化してなるポリオレフィン系共重合体樹脂であることが好ましい。

【0016】上記イオンクラスターによる分子間会合したポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンは、カルボキシル基を有するポリオレフィン系共重合体を製造する第1の工程と、かくして得られたポリオレフィン系共重合体をアイオノマー化する第3の工程と、かくして得られたアイオノマー樹脂を高分子量化する第3の工程を経ることによって得ることができる。

【0017】このようにして得られるイオンクラスターによる分子間会合したポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンは、これにそれぞれ所定量のシリカ粒子と球形ポリエチレンワックス粒子とアジリジニル基を有する有機化合物とを加えて、水性樹脂塗料とし、本発明によれば、この水性樹脂塗料を金属板の表面に塗布し、金属板を所定の板温度に加熱し、塗料を乾燥させて、樹脂被膜を形成させることによって、目的とする耐アブレション性を有するのみならず、加工性、加工時の耐黒化性、打ち抜き性、耐食性、塗装性等のバランスにすぐれた被膜性能を有する樹脂塗装鋼板を得ることができる。

【0018】先ず、イオンクラスターによる分子間会合したポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンの製造において、第1工程である共重合体の製造工程について説明する。第1の単量体としてのオレフィンと、第2の単量体としてのエチレン性不飽和カルボン酸1~40重量%とを含み、必要に応じて、その他の共重合可能な第3の単量体成分からなる単量体混合物を水性分散媒中で温度200~300℃、圧力1000~2000気圧の条件下で共重合させて、カルボキシル基を有するポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンを調製する。

【0019】ここに、上記エチレン性不飽和カルボン酸としては、例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等を挙げることができるが、特に、(メタ)アクリル酸が好ましく用いられる。なかでも、(メタ)アクリル酸が好ましく用いられる。また、上記オレフィンとしては、通常、エチレン、プロピレン等の脂肪族 $\alpha$ -オレフィンやスチレン等の芳香族ビニル化合物が好ましく用いられる。従って、本発明におい

て用いる好ましいポリオレフィン系共重合体樹脂として、例えば、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体樹脂、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体樹脂、エチレン-スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体樹脂等を挙げることができる。

【0020】本発明においては、上記第1及び第2の単量体に加えて、必要に応じて、第3の単量体として、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル等の(メタ)アクリル酸エステル、スチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン等のスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル等の(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等のN-置換(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル等の1種又は2種以上を用いることができる。

【0021】このようなポリオレフィン系共重合体樹脂において、エチレン性不飽和カルボン酸成分が40重量%よりも多いときは、その後の乳化アイオノマー工程と高分子量化工程を経て得られるイオンクラスターによる分子間会合したポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンを被膜形成材料として用いても、得られる樹脂塗装鋼板が耐食性において、尚十分でない。他方、ポリオレフィン系共重合体樹脂において、エチレン性不飽和カルボン酸成分が1重量%よりも少ないときは、得られるポリオレフィン系共重合体樹脂を水溶性又は水分散性とするのが困難であり、本発明の方法において用いるに適しない。

【0022】上記水性分散媒としては、水又は水と親水性有機溶剤との混合物が用いられる。親水性有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール等の低級脂肪族アルコールや、エチレングリコールメチルエーテル等のグリコールエーテル、エチレングリコールアセテート等のグリコールエステル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル、ジメチルホルムアミド、ジアセトンアルコール等が用いられる。

【0023】第1の工程で得られたポリオレフィン系共重合体樹脂は、次いで、乳化アイオノマー化される。この乳化アイオノマー化は、通常、温度80~300℃、圧力1~20気圧の条件下に適宜の陽イオンと、必要に応じて、アンモニア水を用いて行なう。加圧下にアイオノマー化する際には、アミン類を併用することが乳化性及び樹脂性能の点から好ましい。

【0024】上記陽イオンとしては、金属イオンが好ましく、例えば、リチウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛、ナトリウム、カルシウム、鉄、アルミニウム等のイオンが好ましい。通常、ナトリウムイオンが特に好ましく用いられる。

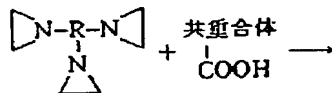
【0025】本発明に従って、鋼板の表面に耐アブレーション性と共に、加工性、加工時の耐黒化性、打ち抜き性、耐食性、塗装性等のバランスにすぐれる樹脂被膜を形成し得るためには、樹脂塗料中の樹脂成分を部分架橋して、高分子量化を図ることが必要である。

【0026】そこで、本発明によれば、上記アイオノマー化した樹脂を架橋剤によって更に部分架橋させて、イオンクラスターによる分子間会合したポリオレフィン系共重合体樹脂を得ることができる。ここに、架橋剤としては、樹脂の有するカルボキシル基を利用して架橋し得るものであれば、特に、限定されることなく、任意の架橋剤を用いることができる。従って、架橋剤としては、例えば、メテロール系化合物、アミン系化合物、エポキシ化合物、チタン系化合物等を挙げることができる。この架橋反応は、通常、温度30～200℃、圧力は常圧から20気圧程度の条件下で行なうことが好ましい。

【0027】本発明による樹脂塗装鋼板は、このようにして得られたイオンクラスターによる分子間会合したポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンを主体として、固形分換算にて、シリカ粒子5～30重量%と球形ポリエチレンワックス粒子0.5～20重量%とアジリジニル基を有する有機化合物1～20重量%とを含有する水性樹脂塗料を鋼板上に塗布し、所定の板温度に加熱し、塗料を乾燥させて、乾燥後の樹脂被膜重量で0.2～2.5g/m<sup>2</sup>の範囲となるように、樹脂被膜を鋼板の表面に形成させることによって得ることができる。

【0028】本発明において用いる水性樹脂塗料は、このように、アジリジニル基を有する有機化合物を固形分換算で1～20重量%の範囲で含有しており、このアジリジニル基を有する有機化合物によって、樹脂塗料を鋼板に塗布し、加熱乾燥する際に、樹脂成分であるイオンクラスターによる分子間会合したポリオレフィン系共重合体樹脂が架橋され、架橋密度の高い樹脂被膜が形成され、かくして、得られる樹脂被膜は、その硬さ、強靱性及び耐熱性が著しく向上する。

【0029】本発明において用いるアジリジニル基を有



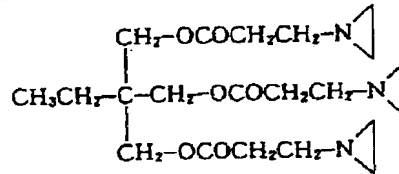
【0037】に示すように、カルボキシル基を有する共重合体樹脂と架橋反応を行なって、架橋密度の高い樹脂被膜を形成させ、得られる樹脂被膜の硬度、強靱性及び耐熱性を著しく向上させ、本発明の樹脂塗装鋼板のプレス加工や打ち抜き加工の際に加わる金型との摺動による衝撃や、金型の発熱による樹脂被膜の軟化を抑制する効果を得ることができる。更に、耐食性及び耐薬品性についても、向上効果が得られる。

【0038】本発明に用いる樹脂塗料において、アジリジニル基を有する有機化合物の量が塗料中、固形分換算

する有機化合物としては、例えば、次式

【0030】

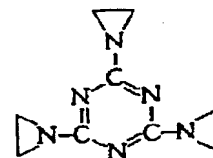
【化1】



【0031】で表わされるトリメテロールプロパントリス(β-アジリジニルプロピオネート)、次式

【0032】

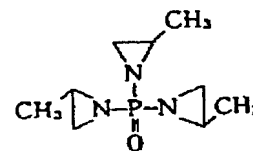
【化2】



【0033】で表わされるトリス-2,4,6-(1-アジリジニル)-1,3,5-トリアジン、次式

【0034】

【化3】

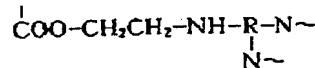


【0035】で表わされるトリス〔1-(2-メチル)アジリジニル〕ホスフィンオキシド等を挙げることができる。このようなアジリジニル基を有する有機化合物は、次式

【0036】

【化4】

共重合体



にて、1重量%よりも少ないときは、上述したような共重合体樹脂中のカルボキシル基との架橋反応が不十分であるのみならず、そのカルボキシル基がプレス加工や打ち抜き加工後の脱脂工程で用いられるアルカリ化中のナトリウムイオンやカリウムイオンと反応して、被膜を親水性とし、その耐食性及び塗装性を著しく劣化させる。他方、20重量%を超えるときは、被膜の架橋密度が過度に高くなって、被膜硬度が過度に上昇し、その結果、プレス加工等による加工変形によく追従することができず、クラック等が発生して、耐食性及び塗装性を劣化さ

せる。特に、本発明においては、樹脂塗料におけるアジリジニル基を有する有機化合物の量は、固形分換算にて、5~10重量%の範囲が好ましい。

【0039】本発明において用いる樹脂塗料は、固形分換算にて、シリカ粒子を5~30重量%の範囲で含む。シリカ粒子は、得られる樹脂被膜にすぐれた耐食性と塗装性を与え、更には、樹脂被膜の硬度をより向上させて、輸送時の振動によるアブレーションの発生、加工時の被膜への疵付き、黒化現象の発生等を制御するのに効果がある。しかし、樹脂塗料において、固形分換算にて、シリカ粒子の量が5重量%よりも少ないときは、得られる樹脂被膜の耐食性と塗装性の向上が不十分であり、更には、十分な被膜硬度が得られないので、耐アブレーション性、加工時の被膜への疵付き、黒化現象の発生等を制御することができない。他方、30重量%を超えるときは、樹脂被膜の硬度は著しく向上するが、樹脂被膜に占めるシリカ粒子の割合が過度に大きくなって、樹脂被膜の造膜性が劣化し、被膜にクラックが発生して、耐食性が劣化する。

【0040】更には、シリカ粒子が増摩剤として作用するように、被膜の摩擦係数を高め、潤滑性を低下させて、加工時における金型の摩耗を生じ、金型の寿命を早めることとなる。特に、本発明においては、樹脂塗料におけるシリカ粒子の量は、固形分換算にて、5~20重量%の範囲が好ましい。

【0041】上記のようなシリカ粒子の効果を最大限に得るには、シリカ粒子は、その粒子径が1~200nmの範囲にあることが好ましい。シリカ粒子の粒子径が小さくなるほど、被膜の耐食性が向上する。かかるシリカ粒子の効果は、樹脂被膜を緻密で密着性にすぐれるものとして、樹脂被膜の有する耐食性を一層高めることによるものとみられる。このような観点からは、用いるシリカ粒子は、粒子径が小さいほどよいが、しかし、極端に微小な粒子を用いても、上記効果がそれに対応して、特に、増強されるものでもないので、本発明においては、シリカ粒子は、通常、粒子径が1nm以上であればよい。他方、シリカ粒子の粒子径が大きくなるほど、例えば、鎖状シリカ粒子として知られている粒子径40~200nmのシリカ粒子を用いることによって、樹脂被膜の塗装性は著しく向上する。しかし、200nmを超える場合は、被膜表面を粗くして、緻密な樹脂被膜を形成することができず、更に、シリカ粒子が増摩剤としても作用するので、加工性の劣化につながる。特に、本発明においては、その要求被膜性能に応じて、例えば、耐食性を重視する場合は、シリカ粒子の粒子径は4~20nmの範囲にあることが好ましく、塗装性を重視する場合は、40~200nmの範囲にあることが好ましい。

【0042】このようなシリカ粒子は、通常、コロイダルシリカとして知られており、本発明においては、例えば、スノーテックスXS、SS、40、N、UP（日産

化学工業（株）製）等の市販品を好適に用いることができる。

【0043】本発明において用いる樹脂塗料は、更に、球形ポリエチレンワックス粒子を固形分換算にて、0.5~20重量%の範囲で含んでいる。この球形ポリエチレンワックス粒子は、得られる樹脂被膜の潤滑性を向上させ、耐アブレーション性と耐疵付き性の向上に効果がある。更に、プレス加工や打ち抜き加工の際に必要な深絞り性及び打ち抜き性、耐金型摩耗性、加工時における摺動面の耐黒化性を向上させ、すぐれた加工性を付与するものである。

【0044】しかし、樹脂塗料において、球形ポリエチレンワックス粒子の量が固形分換算にて、0.5重量%よりも少ないときは、得られる樹脂被膜の潤滑性が不十分となり、耐アブレーション性と耐疵付き性の向上や、満足すべき加工性を得ることができない。他方、20重量%を超える場合は、得られる樹脂被膜は、潤滑性は十分であるが、しかし、電着塗装や粉体塗装、又はシルク印刷等による塗装が施された際の塗膜密着性に劣る。この原因の一つとして、樹脂塗料を塗布し、焼付け、乾燥する際に、ワックスが軟化、液化し、樹脂被膜と塗膜の界面に濃化するので、塗膜の密着性が劣化するためとみられる。特に、本発明においては、樹脂塗料における球形ポリエチレンワックス粒子の量は、固形分換算で、1~10重量%の範囲が好ましい。

【0045】上記のような球形ポリエチレンワックス粒子の効果を最大限に得るには、ワックス粒子は、粒子径が0.1~3 $\mu$ mの範囲にあることが好ましい。ワックス粒子の粒子径が0.1 $\mu$ mよりも小さいときは、潤滑性にすぐれる樹脂被膜を得ることができず、また、樹脂被膜のみならず、被膜中のワックス粒子に基づく打ち抜き性、耐金型摩耗性及び深絞り性の向上効果を得ることができない。

【0046】他方、ワックス粒子の粒子径が3 $\mu$ mを超える場合には、樹脂塗料中に均一に分散させることが困難となり、得られる樹脂被膜中にワックスを均一に分散させることができず、被膜の鋼板への密着性が劣化する。更に、電着塗装、粉体塗装、シルク印刷等による塗膜密着性も劣化する。特に、本発明においては、樹脂塗料における球形ポリエチレンワックス粒子の粒子径は、0.3~1.0 $\mu$ mの範囲が好ましい。

【0047】本発明において、球形ポリエチレンワックス粒子の軟化点は、80~140 $^{\circ}$ Cの範囲にあることが好ましい。軟化点が80 $^{\circ}$ Cよりも低いときは、プレス加工や打ち抜き加工の際に、金型温度の上昇に伴い、ワックス粒子が軟化、液化することによって、樹脂塗装鋼板と金型との摺動面において、液化したワックスの液切れ現象が発生し、加工性が低下して、擦り疵や金型との焼付きが生じ、また、摺動部に黒化物が付着して、製品外観を著しく劣化させる。他方、軟化点が140 $^{\circ}$ Cを超え



るときは、ワックス粒子の潤滑性が十分でなく、打ち抜き性、耐金型摩耗性、深絞り性等において向上が認められず、すぐれた加工性を得ることができない。

【0048】本発明において、かかる球形ポリエチレンワックス粒子としては、例えば、ダイジェットE-17（互応化学（株）製）、KUE-1、KUE-5、KUE-8、（三洋化成工業（株）製）、ケミパールW-100、ケミパールW-200、ケミパールW-300、ケミパールW-400、ケミパールW-500、ケミパールW-640、ケミパールW-700、（三井石油化学工業（株）製）、エレポンE-20（日華化学（株）製）等のような市販品を好適に用いることができる。

【0049】本発明によれば、上述したような水性樹脂塗料を鋼板の表面に塗布し、これを加熱乾燥させる際に、上記球形ポリエチレンワックス粒子の軟化点よりも低い板温度にて加熱乾燥させ、上記球形ポリエチレンワックス粒子を樹脂被膜中に球形に保持しつつ、樹脂被膜を形成させ、かくして得られる樹脂被膜の潤滑性を一層高めることによって、得られる樹脂塗装鋼板のプレス加工製と打ち抜き加工性を更に高めることができる。また、上記球形ポリエチレンワックス粒子を樹脂被膜中に球形に保持することによって、ワックス粒子を樹脂被膜中により均一に分散させることが可能となり、更に、樹脂被膜の表面においては、樹脂被膜から露出するワックス粒子の表面積の占める割合を少なくでき、且つ、樹脂被膜で完全に覆うことが容易になるため、すぐれた耐食性及び塗装性を得ることができる。

【0050】従来の熱硬化型樹脂被膜を鋼板の表面に形成するためには、高温長時間の焼付け乾燥が必要であるが、本発明において用いる樹脂塗料は、金属板の表面に塗布し、比較的低温での短時間の加熱乾燥によって、架橋成膜して、三次元網状構造を有する樹脂被膜を形成し、従来のような高温長時間の焼付け乾燥は不必要である。従って、本発明によれば、簡単な乾燥設備にて架橋樹脂塗装鋼板を製造することが可能であり、鋼板の製造インラインにて容易に製造できる利点がある。

【0051】例えば、電気亜鉛めっき製造ラインにおいて、ロールコーターで樹脂塗料を塗布し、簡単な乾燥設備で短時間で乾燥して、樹脂塗装鋼板を製造することができる。このように、インライン化と安価な設備投資による製造が可能であるので、大幅なコストダウンに寄与することができる。

【0052】本発明においては、樹脂被膜の鋼板への付着量は、乾燥被膜として、 $0.2 \sim 2.5 \text{ g/m}^2$  の範囲が好ましい。樹脂被膜の付着量が  $0.2 \text{ g/m}^2$  よりも少ないときは、樹脂塗料を鋼板に均一に塗布することができず、また、耐アブレージョン性と共に、加工性、耐黒化性、耐食性、塗装性等、目的とするバランスのとれた被膜性能を十分に発揮させることができない。他方、樹脂被膜の付着量が  $2.5 \text{ g/m}^2$  よりも多いときは、例えば、

コンピューターケース等における要求特性の一つであるアース性、即ち、導電性が劣化する。更に、プレス加工において、樹脂被膜の剥離量が多くなり、金型に剥離被膜が付着蓄積し、プレス成形に支障を生じるほか、製造費用を高くする。実用上の観点からは、特に、樹脂被膜の付着量は、 $0.3 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$  の範囲が好ましい。

【0053】本発明による樹脂塗装金属板において、用いる金属板素材は、特に、限定されるものではないが、例えば、亜鉛又は亜鉛系めっき鋼板、アルミニウム板、アルミニウム合金板、チタン板等を挙げることができる。また、亜鉛又は亜鉛系めっき鋼板、アルミニウム板、アルミニウム合金板等については、耐食性の観点から、クロメート処理やリン酸塩処理等の化成処理を行なったものが好ましいが、特に、クロメート処理を施したものが好ましい。クロメート処理としては、水洗型、（反応型）クロメート処理、塗布型クロメート処理、電解型クロメート処理がいずれも用いられる。

【0054】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、鋼板に水性塗料を塗布し、比較的低温で短時間、加熱乾燥することによって、架橋した樹脂被膜を有する樹脂塗装鋼板を得ることができる。このようにして得られる樹脂塗装鋼板は、特に、耐アブレージョン性にすぐれるのみならず、潤滑性、耐塩付き性、打ち抜き性、加工時の耐黒化性等のプレス加工と打ち抜き加工、更には、耐食性、塗装性、アース性等にもすぐれており、しかも、これらの性質にバランスがとれている。

【0055】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明を説明するが、これら実施例により何ら限定されるものではない。以下において、金属板素材としては、各実施例間の相対評価を可能とするために、クロメート処理を施した電気亜鉛めっき鋼板（亜鉛付着量  $20 \text{ g/m}^2$ 、クロム付着量  $20 \text{ mg/m}^2$ ）を用いた。

【0056】また、実施例における評価項目及び試験方法は、次のとおりである。5段階評価において、5が最もすぐれ、1が最も悪いことを示す。

(1) 耐食性

得られた樹脂塗装鋼板について、エッジシールした平板材及びエリクセン加工材の塩水噴霧試験を JIS Z 2371 に従って実施して、白錆が 1% 発生するまでの時間にて評価した。エリクセン加工材のエリクセン押し出し高さは 6mm とした。

(2) 塗装性

得られた樹脂塗装鋼板にメラミン系塗料を膜厚  $20 \mu\text{m}$  にてスプレー塗布した後、 $150^\circ\text{C}$  で 30 分間焼付け、沸騰水に 1 時間浸漬した後、取出し、1 時間経過後にカッターナイフで 1mm 拵目の基盤目 100 拵をいれ、こさにテープ剥離試験を実施して、塗膜の残存拵目数にて塗膜密着性を評価した。

## 【0057】(3) 動摩擦係数

得られた樹脂塗装鋼板の潤滑性を評価するため、摺動試験装置を用いて、加圧力150kgにおける摺動による荷重を測定して、動摩擦係数を算出した。

## (4) 打ち抜き性

得られた樹脂塗装鋼板の打ち抜き加工性を評価するため、連続打ち抜き試験装置を用いて、型材質SKD-11、型形状10mm角、クリアランス25%、打ち抜き速度80枚/分、打ち抜き油使用なしの条件下に連続打ち抜き試験を行ない、かえり高さが50 $\mu$ mに達するまでの打ち抜き数にて評価した。また、150万打ち抜き後の金型摩耗の状況をビデオスコープにて観察し、耐金型摩耗性を5段階評価した。

## 【0058】(5) 加工性

得られた樹脂塗装鋼板の深絞り性等のプレス加工性を評価するため、80トンのクランクプレス装置を用いて、単発のプレス試験を実施し、成形後の成形品の摺動面の擦り斑、型かじり、耐黒化性を目視で5段階評価した。

## (6) 被膜硬度

得られた樹脂塗装鋼板の表面にJIS K5400に準じて鉛筆引っかき試験を実施し、樹脂塗装鋼板の表面の樹脂被膜の硬度を鉛筆硬度で評価した。

## 【0059】(7) アース性

得られた樹脂塗装鋼板の表面にテスターの端子(+)、(-)を軽く置き、摺動させたときの表面の抵抗値を測定して、アース性を5段階評価した。

## (8) 耐アブレーション性

PWO型平面曲げ疲労試験装置を用いて、アブレーションを発生させ、目視にて耐アブレーション性を5段階評価した。

## (9) 樹脂被膜強度

樹脂塗料を用いて、膜厚40 $\mu$ mのフィルムを調製し、引張り試験機にてフィルムの引張り荷重(フィルム幅15mm、チャック間50mm、20℃)を測定した。

## 【0060】実施例1

エチレン性不飽和カルボン酸成分を0.5~50重量%の範囲で有するカルボキシル基を有するポリオレフィン系共重合体樹脂を水酸化ナトリウムにてアイオノマー化し、更に、架橋剤にて高分子化して、イオンクラスターによる分子間会合したポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンを調製した。

【0061】これに固形分換算にて粒子径10~20nmのシリカ粒子10重量%と軟化点100℃、粒子径0.6 $\mu$ mの球形ポリエチレンワックス粒子5重量%とトリメチロールプロパントリス( $\beta$ -アジリジニルプロピオネート)10重量%とを加えて、水性樹脂塗料を調製した。この樹脂塗料を前記クロメート処理した電気亜鉛めっき鋼板の表面に塗布し、板温90℃で加熱乾燥して、付着量1g/m<sup>2</sup>の樹脂被膜を有する樹脂塗装鋼板を得た。このようにして得られた樹脂塗装鋼板の耐食性と塗装性を表1に示す。

## 【0062】

【表1】

エチレン性不飽和カルボン酸 の含有量(重量%)		耐食性(hr)		塗装性 (残存粉目数)
		平 板	エリクセン	
本 発 明	1	892	744	99
	5	960	744	100
	10	984	792	100
	20	984	792	100
	40	888	792	100
比 較 例	0.5	水分散不可		
	45	420	360	82

## 【0063】実施例2

エチレン性不飽和カルボン酸成分20重量%を含むカルボキシル基を有するポリオレフィン系共重合体樹脂を水酸化ナトリウムにてアイオノマー化し、更に、架橋剤にて高分子化して、イオンクラスターによる分子間会合したポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンを調製した。

【0064】これに固形分換算にて粒子径10~20nmのシリカ粒子10重量%と軟化点100℃、粒子径0.6 $\mu$ mの球形ポリエチレンワックス粒子5重量%とトリ

メチロールプロパントリス( $\beta$ -アジリジニルプロピオネート)(TAZM)を0.5~25重量%の範囲で加えて、水性樹脂塗料を調製した。この樹脂塗料を前記クロメート処理した電気亜鉛めっき鋼板の表面に塗布し、温度90℃で加熱乾燥して、付着量1g/m<sup>2</sup>の樹脂被膜を有する樹脂塗装鋼板を得た。このようにして得られた樹脂塗装鋼板の耐食性と塗装性を表2に示す。

## 【0065】

【表2】

T A Z M量 (重量%)		引張り強度 ( kg／m <sup>2</sup> )	耐食性 ( h r )		塗装性	被膜硬度	加工性
			平 板	エリクセン			
本発明	0.5	722	888	768	100	H	4
	1	766	888	768	100	2B	5
	5	786	912	792	100	3B	5
	10	780	960	816	100	3B	5
	15	790	912	768	100	3H	5
	20	812	912	744	100	4H	5
比較例	0.3	132	720	480	85	HB	2
	25	890	624	96	36	5H	1

## 【0066】実施例3

エチレン性不飽和カルボン酸成分20重量%を含むカルボキシル基を有するポリオレフィン系共重合体樹脂を水酸化ナトリウムにてアイオノマー化し、更に、架橋剤にて高分子化して、イオンクラスターによる分子間会合したポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンを調製した。

【0067】これに固形分換算にて粒子径10~20nmのシリカ粒子を3~35重量%の範囲にわたって加えると共に、軟化点100℃、粒子径0.6μmの球形ポリ

エチレンワックス粒子5重量%とトリメチロールプロパントリス(β-アジリジニルプロピオネート)10重量%とを加えて、水性樹脂塗料を調製した。この樹脂塗料を前記クロメート処理した電気亜鉛めっき鋼板の表面に塗布し、温度90℃で加熱乾燥して、付着量1g/m<sup>2</sup>の樹脂被膜を有する樹脂塗装鋼板を得た。このようにして得られた樹脂塗装鋼板の耐食性と塗装性を表3に示す。

## 【0068】

【表3】

シリカ粒子 添加量 (重量%)		耐食性 (h r)		塗装性	被膜硬度	加工性	耐アブレーション性	動摩擦係数
		平 板	エリクセン					
本発明	5	912	792	100	2H	5	4	0.080
	10	960	816	100	3H	5	5	0.070
	15	960	840	100	3H	5	5	0.065
	20	960	816	100	3H	5	5	0.072
	25	936	792	100	3H	5	5	0.100
	30	888	744	100	3H	5	5	0.120
比較例	3	520	240	66	HB	3	3	0.100
	35	240	72	27	4H	4	1	0.386

## 【0069】実施例4

エチレン性不飽和カルボン酸成分20重量%を含むカルボキシル基を有するポリオレフィン系共重合体樹脂を水酸化ナトリウムにてアイオノマー化し、更に、架橋剤にて高分子化して、イオンクラスターによる分子間会合したポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンを調製した。

【0070】これに固形分換算にて粒子径が4~400nmの範囲にわたるシリカ粒子10重量%と軟化点100℃、粒子径0.6μmの球形ポリエチレンワックス粒子

5重量%とトリメチロールプロパントリス(β-アジリジニルプロピオネート)10重量%とを加えて、水性樹脂塗料を調製した。この樹脂塗料を前記クロメート処理した電気亜鉛めっき鋼板の表面に塗布し、温度90℃で加熱乾燥して、付着量1g/m<sup>2</sup>の樹脂被膜を有する樹脂塗装鋼板を得た。このようにして得られた樹脂塗装鋼板の耐食性と塗装性を表4に示す。

## 【0071】

【表4】

シリカ粒子粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	耐食性 (hr)		塗装性	被膜硬度	加工性	耐アブレージョン性	動摩擦係数
	平 板	エリクセン					
本発明	4 ~ 6	960	816	100	3H	5	0.070
	10 ~ 20	960	816	100	3H	5	0.065
	30 ~ 50	936	792	100	3H	5	0.080
	40 ~ 200	912	792	100	3H	5	0.098
比較例	1 以下	936	792	95	2H	4	0.080
	200 以上	240	72	27	4H	2	0.146

## 【0072】実施例5

エチレン性不飽和カルボン酸成分20重量%を含むカルボキシル基を有するポリオレフィン系共重合体樹脂を水酸化ナトリウムにてアイオノマー化し、更に、架橋剤にて高分子化して、イオンクラスターによる分子間会合したポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンを調製した。

【0073】これに固形分換算にて粒子径10~20nmのシリカ粒子10重量%と軟化点100℃、粒子径0.6 $\mu\text{m}$ の球形ポリエチレンワックス粒子を0.3~2.5重

量%の範囲にわたって加えると共に、トリメチロールプロパントリス ( $\beta$ -アジリジニルプロピオネート) 10重量%を加えて、水性樹脂塗料を調製した。この樹脂塗料を前記クロメート処理した電気亜鉛めっき鋼板の表面に塗布し、温度90℃で加熱乾燥して、付着量1g/m<sup>2</sup>の樹脂被膜を有する樹脂塗装鋼板を得た。このようにして得られた樹脂塗装鋼板の耐食性と塗装性を表5に示す。

【0074】

【表5】

球形状ポリエチレンワックス粒子を0.3～2.5重量部含有する組成物【表5】								
ワックス粒子 添加量 (重量%)		動摩擦係数	被膜硬度	加工性	耐アブレ ジョン性	打ち抜き性 <sup>(*)</sup>		塗装性
						打ち抜き数	金型摩耗	
本発明	0.5	0.085	2H	5	5	150	5	5
	1	0.070	3H	5	5	>150	5	5
	5	0.065	3H	5	5	>150	5	5
	10	0.065	3H	5	5	>150	5	5
	15	0.065	3H	5	5	>150	5	5
	20	0.065	4H	5	5	>150	5	4
比較例	0.3	0.125	H	2	2	80	2	4
	25	0.065	4H	5	5	>150	5	1

(注) \* 打ち抜き数は、かえり高さが50 $\mu\text{m}$ に達するまでの打ち抜き枚数(万枚)であり、

金型摩耗は、150万枚打ち抜き後の金型の耐金型摩耗性を評価したものである。

## 【0075】実施例6

エチレン性不飽和カルボン酸成分20重量%を含むカルボキシル基を有するポリオレフィン系共重合体樹脂を水酸化ナトリウムにてアイオノマー化し、更に、架橋剤にて高分子化して、イオンクラスターによる分子間会合したポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンを調製した。

【0076】これに固形分換算にて粒子径10~20nmのシリカ粒子10重量%と軟化点100℃、粒子径が0.1~3 $\mu\text{m}$ の範囲にわたる球形ポリエチレンワックス

粒子10重量%とトリメチロールプロパントリス ( $\beta$ -アジリジニルプロピオネート) 10重量%を加えて、水性樹脂塗料を調製した。この樹脂塗料を前記クロメート処理した電気亜鉛めっき鋼板の表面に塗布し、温度90℃で加熱乾燥して、付着量1g/m<sup>2</sup>の樹脂被膜を有する樹脂塗装鋼板を得た。このようにして得られた樹脂塗装鋼板の耐食性と塗装性を表6に示す。

【0077】

【表6】

ワックス粒子 の粒子径 ( $\mu\text{m}$ )		動摩擦係数	被膜硬度	加工性	耐アブレー ジョン性	打ち抜き性 <sup>*)</sup>		塗装性
						打ち抜き数	金型摩耗	
本発明	0.1	0.085	3B	5	5	>150	5	5
	0.3	0.065	3M	5	5	>150	5	5
	0.5	0.065	3R	5	5	>150	5	5
	1.0	0.065	3H	5	5	>150	5	5
	1.5	0.077	3H	5	5	>150	5	5
	3.0	0.085	3B	5	5	>150	5	4
比較例	<0.1	0.248	H	1	2	65	2	4
	3.5	0.125	2H	2	3	120	3	1

(注) \*) 打ち抜き数は、かえり高さが  $50\mu\text{m}$  に達するまでの打ち抜き枚数 (万枚) であり、  
金型摩耗は、150 万枚打ち抜き後の金型の耐金型摩耗性を評価したものである。

#### 【0078】実施例 7

エチレン性不飽和カルボン酸成分 20 重量%を含むカルボキシル基を有するポリオレフィン系共重合体樹脂を水酸化ナトリウムにてアイオノマー化し、更に、架橋剤にて高分子化して、イオンクラスターによる分子間会合したポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンを調製した。

【0079】これに固形分換算にて粒子径  $10\sim 20\text{nm}$  のシリカ粒子 10 重量%、軟化点が  $70\sim 150^\circ\text{C}$  の範囲にわたり、粒子径が  $0.6\mu\text{m}$  の球形ポリエチレンワ

ックス粒子 10 重量%とトリメチロールプロパントリス ( $\beta$ -アジリジニルプロピオネート) 10 重量%とを加えて、水性樹脂塗料を調製した。この樹脂塗料を前記クロメート処理した電気亜鉛めっき鋼板の表面に塗布し、温度  $90^\circ\text{C}$  で加熱乾燥して、付着量  $1\text{g}/\text{m}^2$  の樹脂被膜を有する樹脂塗装鋼板を得た。このようにして得られた樹脂塗装鋼板の耐食性と塗装性を表 7 に示す。

【0080】

【表 7】

ワックス粒子の 軟化温度 (℃)		動摩擦係数	被膜硬度	加工性	耐アブレー ジョン性	打ち抜き性 <sup>*)</sup>		塗装性
						打ち抜き数	金型摩耗	
本発明	80	0.068	3H	5	5	>150	5	5
	100	0.064	3H	5	5	>150	5	5
	120	0.057	3H	5	5	>150	5	5
	140	0.072	3H	5	5	>150	5	5
比較例	70	0.070	2H	2	3	32	1	4
	150	0.262	2H	1	1	43	2	3

(注) \*) 打ち抜き数は、かえり高さが  $50\mu\text{m}$  に達するまでの打ち抜き枚数 (万枚) であり、  
金型摩耗は、150 万枚打ち抜き後の金型の耐金型摩耗性を評価したものである。

#### 【0081】実施例 8

エチレン性不飽和カルボン酸成分 20 重量%を含むカルボキシル基を有するポリオレフィン系共重合体樹脂を水酸化ナトリウムにてアイオノマー化し、更に、架橋剤にて高分子化して、イオンクラスターによる分子間会合したポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンを調製した。

【0082】これに固形分換算にて粒子径  $10\sim 20\text{nm}$  のシリカ粒子 10 重量%と軟化点  $100^\circ\text{C}$ 、粒子径  $0.6\mu\text{m}$  の球形ポリエチレンワックス粒子 10 重量%とトリメチロールプロパントリス ( $\beta$ -アジリジニルプロピオネート) 10 重量%とを加えて、水性樹脂塗料を調製した。この樹脂塗料を前記クロメート処理した電気亜鉛めっき鋼板の表面に塗布し、温度  $90^\circ\text{C}$  で加熱乾燥して、付着量が  $0.2\sim 2.5\text{g}/\text{m}^2$  の範囲にわたる樹脂被膜を有する樹脂塗装鋼板を得た。このようにして得られた樹脂塗装鋼板の耐食性と塗装性を表 8 に示す。

6  $\mu\text{m}$  の球形ポリエチレンワックス粒子 10 重量%とトリメチロールプロパントリス ( $\beta$ -アジリジニルプロピオネート) 10 重量%とを加えて、水性樹脂塗料を調製した。この樹脂塗料を前記クロメート処理した電気亜鉛めっき鋼板の表面に塗布し、温度  $90^\circ\text{C}$  で加熱乾燥して、付着量が  $0.2\sim 2.5\text{g}/\text{m}^2$  の範囲にわたる樹脂被膜を有する樹脂塗装鋼板を得た。このようにして得られた樹脂塗装鋼板の耐食性と塗装性を表 8 に示す。

【0083】

【表 8】

樹脂被膜付着量 (g/m <sup>2</sup> )		動摩擦係数	被膜硬度	加工性	耐アブレー ジョン性	耐食性 (h r)		塗装性	アース性
						平 板	エリクセン		
本発明	0.2	0.074	2H	4	4	888	744	5	5
	0.5	0.067	3H	5	5	936	792	5	5
	1.0	0.064	3H	5	5	960	816	5	5
	1.5	0.065	3H	5	5	1032	912	5	5
	2.0	0.068	3H	5	5	1260	936	5	4
	2.5	0.072	3H	4	5	1380	936	5	3
比較例	<0.2	0.364	B	1	1	480	360	4	5
	3.0	0.092	2H	1	3	780	480	1	1

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

B 05 D 7/24

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

F  
302 H  
P  
J

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**